

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 novembre 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/094339 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C04B 35/573

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000929

(22) Date de dépôt international : 15 avril 2004 (15.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/04749 16 avril 2003 (16.04.2003) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SICAT [FR/FR]; 14, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794
Paris Cedex 16 (FR). UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG [FR/FR]; 4, rue Blaise Pascal, F-67000
Strasbourg (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
PHAM-HUU, Cuong [FR/FR]; 3, rue des Eglises,
F-67700 Saverny (FR). NGUYEN, Patrick [FR/FR];
17, rue Molsheim, F-67000 Strasbourg (FR). PHAM,
Charlotte [FR/FR]; 3, rue des Eglises, F-67700 Saverny
(FR). LEDOUX, Marc, Jacques [FR/FR]; 11, rue d'Ussé,
F-67000 Strasbourg (FR).

(74) Mandataire : SCHMIDT, Martin, Peter; Pechiney, 217,
cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF A SILICON CARBIDE-BASED CERAMIC MATERIAL IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

(54) Titre : L'UTILISATION D'UN MATERIAU CERAMIQUE A BASE DE CARBURE DE SILICIUM DANS LES MILIEUX
AGRESSIFS

(57) Abstract: The invention relates to the use of an SiC-based composite refractory material as an inner coating for an aluminium
smelting furnace or as a coating for a fused salt electrolytic cell. Said material contains inclusions, comprising at least one a-SiC
part, in a β -SiC matrix.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un matériau réfractaire composite base de SiC comme revêtement intérieur de four
de fusion d'aluminium ou comme revêtement de cuve d'électrolyse en sel fondu. Ce matériau contient des inclusions, dont au moins
une partie en α -SiC, dans une matrice de β -SiC.

WO 2004/094339 A1

2/10/03

10/553654

JC09 Rec'd PCT/PTO 14 OCT 2009

WO 2004/094339

PCT/FR2004/000929

L'UTILISATION D'UN MATERIAU CERAMIQUE A BASE DE CARBURE DE SILICIUM DANS LES
MILIEUX AGRESSIFS

5

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne les matériaux céramiques pour utilisation dans des
10 milieux agressifs, tels qu'ils se présentent notamment en génie chimique et
électrométallurgique, et plus particulièrement les briques réfractaires utilisées dans des
fours de fusion ou des cuves d'électrolyse.

Etat de la technique

15

Les métaux liquides et les sels fondus sont parmi les agents chimiques les plus
agressifs connus. De nombreux procédés industriels métallurgiques et
électrométallurgiques faisant intervenir la fusion de métaux et / ou sels, il existe un
besoin de matériaux réfractaires qui résistent à un tel environnement. Les équipements
20 pour métaux fondus ou sels fondus, typiquement des fours de fusion ou des cellules
d'électrolyse en sel fondu, nécessitent comme revêtement intérieur de grandes quantités
de plaques ou briques réfractaires, et le remplacement desdites pièces réfractaires, aussi
appelé le regarnissage, immobilise l'équipement pendant une certaine durée. Un
matériau qui présente une durée de vie améliorée dans un tel environnement peut donc
25 conduire à au moins trois avantages : 1) une moindre consommation en matériau
réfractaire, 2) une moindre contamination du milieu fondu par ledit milieu réfractaire, et
3) une durée d'immobilisation de l'équipement pour maintenance (« down-time »)
réduite.

Par ailleurs, ces matériaux doivent résister aux chocs thermiques et mécaniques
30 susceptibles de survenir lors de leur utilisation dans un tel équipement.

Le carbure de silicium de structure α , qui cristallise dans un système hexagonal,
lié à d'autres stabilisant inorganiques, est un des matériaux les plus utilisés dans les
industries diverses comme céramique de revêtement grâce à ses propriétés mécaniques

et thermiques exceptionnelles, et grâce à sa bonne résistance chimique vis-à-vis des agents corrosifs, essentiellement des alcalins. On exige souvent de briques réfractaires en α -SiC pour utilisation dans des cuves d'électrolyse en sel fondu une porosité ouverte aussi faible que possible, afin de minimiser la pénétration du milieu corrosif à l'intérieur du matériau réfractaire (voir le brevet US 5 560 809 (Saint-Gobain)).

Ce matériau peut être obtenu sous diverses formes macroscopiques telles que brique, cylindre ou monolithe, choisies en fonction de l'application visée. La mise en forme du carbure de silicium fait intervenir en général d'un côté des poudres ou des agrégats à base de carbure de silicium, et de l'autre côté des liants inorganiques. A titre d'exemple, pour fabriquer des briques réfractaires pour cuves d'électrolyse électrométallurgique, on utilise comme liant soit l'oxyde d'aluminium en solution solide dans du Si_3N_4 qui correspond à la formule $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$, soit l'oxynitride de silicium Si_2ON_2 , soit le nitrure de silicium Si_3N_4 . La mise en forme est réalisée ensuite par un procédé permettant de lier d'une manière intime les composés constituant le composite final, tel que le frittage à chaud.

Ce matériau composite présente une combinaison intéressante de propriétés physiques et chimiques, tels qu'une forte résistance mécanique (notamment résistance à la rupture et dureté), une forte résistance thermique (notamment un faible coefficient de dilatation et une forte stabilité thermique), et une forte résistance à l'oxydation, grâce à laquelle le matériau peut être utilisé à l'air libre à des températures dépassant 1000°C . Ce matériau résiste également aux solutions faiblement alcalines.

Il souffre aussi de certains inconvénients. Son coût relativement élevé est lié à l'utilisation de températures élevées lors de la synthèse. En ce qui concerne sa résistance en milieu corrosif, on observe pour certains types de liants une fragilisation vis-à-vis de certains agents chimiques fortement corrosifs initialement présents dans le milieu d'utilisation, ou formés dans le milieu d'utilisation. On observe en effet que lors de certaines applications de ce matériau, la présence de produits corrosifs, tels que les acides ou des composés fluorés ou les produits fortement basiques, entraîne une destruction progressive des composés constituant le liant. Cela conduit à terme à la dissolution totale dudit liant, et par conséquent à la destruction de la forme macroscopique du matériau ; ainsi la pièce en α -SiC, par exemple une brique réfractaire,

se transforme en poudre et/ou agrégats, avec perte de sa forme et de ses caractéristiques mécaniques initiales.

Deux voies ont été explorées dans l'art antérieur pour protéger les composites à base de SiC contre la corrosion : le recouvrement des pièces en céramique à base de SiC avec une couche protectrice plus résistante à la corrosion, et l'utilisation de liants plus résistants à la corrosion..

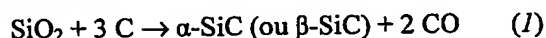
La première voie est représentée par la demande de brevet FR 2 806 406 A1 (Commissariat à l'Energie Atomique). Elle décrit un procédé de dépôt d'une couche sur la surface de composites à base de SiC, tels que le SiC fritté sans pression, le SiC infiltré Si, le SiC recristallisé poreux, afin de les protéger contre la corrosion et d'augmenter leur résistance chimique lors de l'usage à une température jusqu'à 1600°C. Le procédé mis en œuvre consiste à préparer un mélange en dispersant dans un liant organique liquide les différents constituants de la couche de dépôt, i.e. métal ou siliciure, Si, SiC et/ou du carbone, puis à recouvrir la surface de la pièce à protéger par ledit mélange. L'ensemble est ensuite chauffé à une température comprise entre 1200 et 1850°C. Le recouvrement de la surface de la pièce en SiC à traiter est réalisé par fusion dudit mélange sur la surface de ladite pièce à traiter. Le dépôt ainsi formé a une épaisseur moyenne allant de 1 à 50 µm. La nature et la résistance du dépôt varie en fonction de la nature dudit métal et de la composition de la couche appliquée. Néanmoins, les exemples donnés ne concernent que des compositions de la couche de dépôt et l'observation de ce dernier par microscopie électronique sans qu'il y ait plus d'informations sur la résistance accrue du dit composite vis-à-vis de l'oxydation ou des milieux agressifs qui constituent le but final recherché.

Un inconvénient spécifique de cette voie est la possible apparition de microfissures entre la couche protectrice et le composite lors de la fabrication ou l'utilisation de pièces ainsi revêtues, due à des différences entre les coefficients d'expansion thermique.

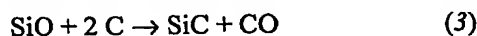
La deuxième voie est basée sur l'idée que c'est la nature chimique des liants utilisés dans les matériaux céramiques à base de SiC qui détermine leur résistance à l'attaque par des agents chimiques agressifs tels que les dérivés fluorés ou des acides concentrés

ou des alcalins. Selon l'état de la technique, on utilise surtout des liants à base d'oxydes frittibles, des nitrures ou des oxynitrures.

Dans les procédés connus, on utilise le carbure de silicium de structure α sous forme de poudre issue directement des synthèses par carboréduction traditionnelle selon la réaction (1):



La réaction (1) peut être décomposée en deux réactions élémentaires qui sont les suivantes:



Cependant, le SiO s'échappe très rapidement du milieu réactionnel avant que la réaction (3) ne soit complète et de ce fait, entraîne une perte non négligeable du silicium de départ en laissant une grande quantité de carbone non réagit dans le matériau final. Le brevet US 4,368,181 (Hiroshige Suzuki) propose d'améliorer ce procédé en faisant réagir des fines particules de carbone, i.e. diamètre moyen de l'ordre de 60 μm , et de silice, i.e. diamètre moyen de l'ordre de 150 μm , dans un dispositif permettant le recyclage continu afin de diminuer la perte en silicium par perte de SiO et d'augmenter le rendement en SiC. Cependant, le SiC ainsi formé par ce procédé est toujours sous forme de poudre très fine et nécessite une autre étape de préformage avec des liants avant utilisation. Ces liants sont susceptibles d'être corrodés par des solutions fortement acides ou basiques avec comme conséquence la destruction de la structure macroscopique du matériau.

Par ailleurs, on connaît du brevet EP 511 919 un procédé de fabrication de supports de catalyseur en SiC poreux sous forme de bâtonnets ou granules extrudés à partir d'un mélange de poudre de silicium et de résine organique par polymérisation suivie d'une carburation.

Les demandes de brevets ou brevets US 5 474 587 (Forschungszentrum Julich GmbH), US 2002/011683 A1 (Corning Inc), EP 0 356 800 A (Shinetsu Chemical Co), US 4 455 385 (General Electric Co), US 4 562 040 (Sumitomo), US 4 514 346

(Kernforschungsanlage Jülich), US 6 245 424 (Saint-Gobain Industrial Ceramics) et US 3 205 043 (The Carborundum Company) illustrent également la fabrication et l'utilisation de tels matériaux à base de SiC.

5 Problème posé

La présente invention cherche à surmonter ces inconvénients des procédés selon l'art antérieur. Elle vise à proposer des produits de revêtement intérieur pour fours industriels et cuves d'électrolyse en matériau céramique à base de carbure de silicium, qui
10 présentent une meilleure résistance aux attaques de milieux corrosifs, notamment aux milieux fluorés, aux acides concentrés ou aux milieux alcalins, tout en conservant les propriétés physiques exceptionnelles connues du SiC.

Description des figures

15

La figure 1 montre des images de microscopie électronique à balayage du composite après carburation sous vide dynamique à 1300°C pendant 2 heures. Le mouillage des grains de α -SiC par la matrice β -SiC est visible sur l'image de microscopie présentée sur la Figure 1B.

20

La figure 2 montre des images optiques d'un composite constitué d'agrégats à base de α -SiC avec des liants à base d' Al_2O_3 et de Si_3N_4 avant (A) et après (B) une trempe dans une solution d'HF à 40% volumiques pendant 10 heures. La dissolution des liants par le HF a entraîné la destruction totale de la structure macroscopique du matériau de
25 départ.

Les images (C, D) correspondent à un composite constitué par des agrégats d' α -SiC dans une matrice de β -SiC ayant subi le même traitement que celui des images (A) et (B). On apprécie la forte résistance de ce matériau vis-à-vis des attaques par les solutions fortement corrosives.

30

Objet de l'invention

La présente invention a comme objet l'utilisation d'un matériau composite à base de SiC comme revêtement intérieur de four de fusion d'aluminium ou comme revêtement
5 intérieur de cuve d'électrolyse en sel fondu, caractérisée en ce que ledit matériau composite contient des inclusions, dont au moins une partie en α -SiC, dans une matrice de β -SiC.

10 Description de l'invention

Le problème est résolu selon la présente invention par le remplacement des liants à base d'oxydes utilisés dans le procédés connus par une matrice constituée par du carbure de silicium de structure β (qui cristallise dans un système cubique à face
15 centrée), et par l'addition d'inclusions

Un tel matériau peut être fabriqué avantageusement par un procédé qui comprend

- (a) la préparation d'un mélange dit « mélange précurseur » comprenant au moins un
20 précurseur du β -SiC, qui peut se présenter notamment sous forme de poudre, grains, ou fibres de taille diverses, avec au moins une résine carbonée, de préférence thermodurcissable,
- (b) la mise en forme dudit mélange précurseur, notamment en plaques ou briques ;
- (c) la polymérisation de la résine,
- 25 (d) le traitement thermique à une température entre 1100 et 1500°C pour éliminer les constituants organiques de la résine et former la pièce finale.

On appelle « précurseur du β -SiC » un composé qui forme dans les conditions du traitement thermique (étape (d)) avec les constituants de la résine du β -SiC. Comme
30 précurseur du β -SiC, on préfère le silicium, et plus particulièrement sous forme de poudre. Cette poudre de silicium peut être une poudre du commerce, de granulométrie et de pureté connues. Pour des raisons d'homogénéité, la granulométrie de la poudre de

silicium est préférablement comprise entre 0,1 et 20 μm , de préférence entre 2 et 20 μm et plus spécialement entre 5 et 20 μm .

On appelle « résine carbonée » toute résine contenant des atomes de carbone. Il n'est
5 ni nécessaire ni utile qu'elle contienne des atomes de silicium. Avantageusement, le silicium est apporté uniquement par le précurseur du $\beta\text{-SiC}$. La résine est avantageusement sélectionnée parmi les résines thermodurcissables contenant du carbone, et notamment parmi les résines phénoliques, acryliques, ou furfuryliques. Une résine de type phénolique est préférée.

10

Dans le mélange précurseur, on ajuste les quantités respectives de résine et de précurseur du $\beta\text{-SiC}$ de façon à transformer le précurseur du $\beta\text{-SiC}$ quantitativement en $\beta\text{-SiC}$. A cette fin, on calcule la quantité de carbone contenue dans la résine. Une partie du carbone peut également être apportée par ajout direct d'une poudre de carbone dans
15 le mélange de résine carbonée et du précurseur du $\beta\text{-SiC}$. Cette poudre de carbone peut être une poudre du commerce, par exemple du noir de carbone, de granulométrie et de pureté connues. Pour des raisons d'homogénéité du mélange, une granulométrie inférieure à 50 μm est préférée. Le choix de la composition du mélange résulte d'un compromis entre la viscosité, le coût des matières premières et la porosité finale désirée.
20 Pour assurer la transformation totale du précurseur du $\beta\text{-SiC}$ en $\beta\text{-SiC}$ et permettre ainsi l'obtention d'un matériau final exempt de Si non engagé dans la structure du SiC, un léger excès de carbone est préféré dans le mélange précurseur. Cet excès de carbone peut ensuite être brûlé sous air. Néanmoins, l'excès de carbone ne doit pas être trop élevé afin de ne pas générer une porosité trop importante à l'intérieur du matériau après
25 combustion du carbone résiduel induisant ainsi une fragilisation dans la tenue mécanique du composite final. On peut procéder à une deuxième infiltration du composite ainsi synthétisé par le mélange résine/Si, afin de diminuer la porosité au cœur du composite. Cela est utile pour certaines applications qui nécessitent impérativement de minimiser la porosité.

30

Le mélange précurseur peut être mis en forme par tout procédé connu tel que moulage, pressage, extrusion pour obtenir des formes tridimensionnelles telles que des

briques, plaques, ou carreaux. La méthode choisie sera adaptée à la viscosité du mélange précurseur, elle-même fonction de la viscosité de la résine et de la composition du mélange précurseur. A titre d'exemple, il est possible d'obtenir par exemple des plaques d'une épaisseur de 1 mm et d'une longueur et largeur de un à plusieurs
5 décimètres. On peut également fabriquer des briques d'une dimension de quelques centimètres à quelques décimètres ou plus. On peut également obtenir des pièces de formes plus complexes, notamment par moulage.

Ledit mélange précurseur est ensuite chauffé sous air à une température comprise
10 entre 100°C et 300°C, préférentiellement comprise entre 150°C et 300°C, plus préférentiellement comprise entre 150°C et 250°C, et encore plus préférentiellement comprise entre 150°C et 210°C. La durée de ce traitement, au cours duquel s'effectuent la polymérisation de la résine et le durcissement de la pièce, est typiquement comprise
15 entre 0,5 heures et 10 heures au palier de température, de préférence entre 1 h et 5 h, et encore plus préférentiellement entre 2 et 3 heures. Lors de cette étape, le matériau dégage des composés organiques volatiles qui créent une porosité résiduelle variable en fonction du taux de carbone présent dans la composition du mélange précurseur et des conditions appliquées lors de la polymérisation. Il est préférable de minimiser cette porosité, surtout pour la fabrication de plaques épaisses (épaisseur typiquement d'au
20 moins 2 mm) et de briques. On obtient ainsi une pièce intermédiaire qui a une certaine tenue mécanique et qui peut de ce fait être manipulée aisément.

Ladite pièce intermédiaire ainsi obtenue est soumise à un chauffage sous atmosphère inerte (par exemple hélium or argon) ou sous vide dynamique entre 1100°C et 1500°C
25 pendant une durée allant de 1 à 10 heures, de préférence entre 1 et 5 heures et plus spécialement entre 1 et 3 heures afin de réaliser la carbonisation de la résine puis la réaction de carburation de la matrice. La plage optimale de température est de préférence située entre 1200°C et 1500°C, plus spécialement entre 1250°C et 1450°C. La plage la plus préférée se situe entre 1250 °C et 1400 °C. Le SiC formé à partir du
30 carbone provenant de la résine et du précurseur du β -SiC est du β -SiC.

Lorsque le traitement de carburation est effectué sous gaz inerte, la présence de traces d'oxygène est préférable, surtout lorsque la résine présente un excès de carbone. Dans ce cas, la carburation peut être réalisée par exemple sous une atmosphère contenant des traces d'oxygène. Dans certains cas, l'oxygène provenant des impuretés de l'argon commercial peut suffire. Dans le cas où le produit après carburation présente un taux de carbone résiduel important, celui-ci peut être facilement éliminé par chauffage de la pièce sous air à une température comprise entre 600°C et 900°C, de préférence entre 700°C et 825°C, pendant une durée avantageusement comprise entre 10 minutes et 5 heures.

10

La demanderesse a constaté que la vitesse de polymérisation influe sur la porosité résiduelle dans le matériau final, car une polymérisation trop rapide favorise la formation de bulles de gaz. Or, la présence de bulles de gaz dans la résine peut favoriser la formation de microfissures dans le composite céramique, susceptibles de fragiliser la pièce matériau durant son utilisation. Ce problème peut se poser notamment lors de fabrication de plaques d'une épaisseur d'au moins 1 mm, et de briques. Il est donc utile de réaliser la polymérisation d'une manière assez lente, c'est-à-dire à une température modérée.

20 Pour la première étape d'infiltration, le procédé préféré fait intervenir une résine carbonée, mais ne nécessite pas l'utilisation d'une résine organique à base de silicium, telles que le polycarboxysilane ou le polyméthylsilane, qui sont utilisées dans des procédés connus de fabrication de céramiques incorporant des fibres de SiC ; voir EP 1 063 210 A1 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Ltd.) ; ces résines organiques à base de silicium sont relativement chères, et on observe une perte notable de carbone après pyrolyse.

30 Le procédé décrit ci-dessus permet la fabrication de briques ou plaques réfractaires à base de β -SiC sans inclusions. Lorsque l'on n'ajoute pas d'inclusions (par exemple sous forme de α -SiC), lesdites briques ou plaques réfractaires ont une densité typiquement de l'ordre de 1,5 g/cm³. Cette valeur est trop faible pour certaines utilisations en milieu corrosif, et notamment en milieu fluoré.

Dans un mode de réalisation avantageux, on fabrique des plaques d'une épaisseur d'au moins 1 mm, préférentiellement d'au moins 3 mm, et de façon encore plus préférée d'au moins 5 mm. La plus petite section desdites plaques est avantageusement d'au moins 15 mm², et préférentiellement d'au moins 50 mm², avec un rapport de longueur ou largeur sur épaisseur d'au moins 10 et préférentiellement d'au moins 15. Dans un autre mode de réalisation avantageux, on fabrique des briques. La plus petite dimension desdites briques est avantageusement d'au moins 10 mm, et de façon préférée d'au moins 50 mm ou même 100 mm. La plus petite section desdites briques est plus avantageusement d'au moins 20 cm², préférentiellement d'au moins 75 cm² et encore plus avantageusement d'au moins 150 cm², avec un rapport de longueur ou largeur sur épaisseur d'au moins 3.

Dans les deux cas, il convient de limiter l'excès de carbone et de polymériser lentement pour éviter la formation de grandes bulles susceptibles de fragiliser le matériau lors de sa carburation. Pour l'utilisation du matériau comme revêtement intérieur de four industriel, on prépare le matériau surtout sous forme de plaques ou briques, qui peuvent avoir la forme d'un parallélépipède ou toute autre forme appropriée.

La demanderesse a constaté que pour l'utilisation du matériau dans des fours industriels ou cuves d'électrolyse, il est particulièrement avantageux d'ajouter au mélange précurseur des inclusions dont au moins une partie est constituée de α -SiC. Dans ce cas, l'étape (a) indiquée ci-dessus est remplacée par l'étape (aa) :

(aa) la préparation d'un mélange précurseur comprenant des inclusions, dont au moins une partie est constituée de α -SiC, et un précurseur du β -SiC, qui peuvent se présenter sous forme de poudre, de grains, de fibres ou d'inclusions de taille diverses, avec une résine carbonée, de préférence thermodurcissable.

Typiquement, on utilise comme inclusions du α -SiC de granulométrie variable allant de 0,1 à plusieurs millimètres. Ce carbure de silicium de forme alpha peut consister en l'un des quelconques carbures de silicium connus à ce jour. Les inclusions sont ajoutées au mélange précurseur en une proportion d'au moins 80% (en poids par rapport à la masse totale du mélange précurseur). Au-dessous de 80%, la densité de la pièce finie est

trop faible, sa porosité ouverte est trop élevée, et la pièce verte (pièce formée avant cuisson) est trop molle. Au-dessus de 95%, le liant en β -SiC ne peut plus mouiller complètement les inclusions, ce qui se traduit par une cohésion insuffisante de la pièce finie. Une fraction d'environ 90% d'inclusions convient bien à la plupart des applications en milieu corrosif fluoré.

Une partie du α -SiC peut être remplacée par de l'alumine, de la silice, du TiN, du Si_3N_4 ou d'autres solides inorganiques qui ne se décomposent pas et ne subliment pas aux température de synthèse du composite final. Avantageusement, au moins 50 % et préférentiellement au moins 70% en poids des inclusions sont constitués de α -SiC.

Selon les constatations de la demanderesse, pour l'utilisation du matériau comme revêtement intérieur de cuves d'électrolyse d'aluminium ou comme revêtement intérieur d'un four de fusion d'aluminium, la substitution du α -SiC par d'autres inclusions inorganiques n'apporte pas d'avantage technique significatif.

Le solide constituant les inclusions ne se limite pas à une forme macroscopique précise mais peut être utilisé sous différentes formes telles que poudre, grains, fibres. A titre d'exemple, pour améliorer les propriétés mécaniques du composite final, on préfère comme inclusions les fibres à base de α -SiC. Ces fibres peuvent avoir une longueur qui dépasse 100 μm .

20

Ces inclusions, dont au moins une partie doit être constituée de α -SiC, sont mélangées avec une résine carbonée, de préférence thermodurcissable, contenant une quantité donnée d'un précurseur du β -SiC, de préférence sous forme de poudre de granulométrie allant de 0,1 à plusieurs micromètres.

On obtient ainsi un matériau composite de type α -SiC / β -SiC, comprenant des particules de α -SiC dans une matrice de β -SiC, qui n'a pas besoin de contenir d'autres liants ou additifs.

Une deuxième traitement d'infiltration peut être effectué selon la même procédure décrite : trempage dudit matériau dans un moule contenant la résine, polymérisation puis finalement, traitement de carburation. Ladite résine doit contenir une quantité suffisante du précurseur de β -SiC, par exemple sous forme de poudre de silicium. Ce

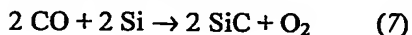
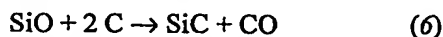
deuxième traitement permet d'améliorer la résistance mécanique et/ou de supprimer les problèmes inhérents à la présence d'une porosité non désirable une meilleure résistance aux attaques de milieux corrosifs, notamment aux milieux fluorés, aux acides concentrés ou aux milieux alcalins.

5

Le traitement thermique est également simplifié car le composite peut être formé d'une manière indifférente soit sous vide dynamique soit sous atmosphère inerte, i.e. argon, hélium sans qu'il y ait besoin d'un contrôle précis de la pureté de la dite atmosphère, i.e. trace d'oxygène ou de vapeur d'eau présentes comme impuretés dans le gaz utilisé. De plus, la réaction de carburation procède par nucléation à l'intérieur même de la matrice carbone/silicium et de ce fait, est complètement indépendante de la dimension du composite à fabriquer.

Dans une variante préférée du procédé, le carbone et le silicium sont intimement
15 mélangés de la manière suivante: la poudre de silicium (taille de grains moyenne d'environ 10 μm), est mélangée à une résine phénolique qui, après polymérisation, fournit la source de carbone nécessaire à la réaction de formation du $\beta\text{-SiC}$. Les inclusions sont mélangées ensuite avec la résine puis le tout est coulé dans un moule ayant la forme du composite final désiré. Après polymérisation le solide formé est
20 transféré dans un four permettant de réaliser la carburation finale de la matrice. Durant la montée en température, l'oxygène de structure ou piégé dans la matrice réagit avec le silicium et le carbone pour former du SiO (équation (4)) et du CO (équation (5)) à l'intérieur même de la matrice solide. La carburation procède ensuite par réaction entre SiO et le carbone (6) ou CO avec Si (7) selon les équations suivantes:

25



30

Le fait que tous les constituants se trouvent intimement mélangés augmente d'une manière considérable le rendement final en SiC avec très peu de perte de silicium dans la phase gaz. La méthode de synthèse permet également de fabriquer du SiC avec une forme macroscopique prédéfinie et non sous forme d'une poudre fine comme c'était le cas avec les résultats de l'art antérieur.

Le procédé décrit ci-dessus permet de réaliser des matériaux ou composites avec une matrice à base de β -SiC pouvant contenir à l'intérieur des inclusions à base de carbure de silicium ou autres matériaux résistants à des utilisations en milieux agressifs, fortement acides ou basiques, et sous des fortes contraintes de températures.

Le matériau composite à base de SiC qui contient dans une matrice de β -SiC des inclusions dont au moins une partie en α -SiC, a de nombreux avantages :

(i) Il peut être fabriqué par le procédé décrit ci-dessus avec un coût de revient relativement bas par rapport à d'autres procédés, compte tenu des coûts des matières premières (résine constituant la source de carbone, poudre de silicium) et grâce à une économie non négligeable en énergie, le procédé impliquant des températures relativement basses, i.e. $\leq 1400^\circ\text{C}$. Le nombre limité de matières premières permet également une réduction sensible du coût.

(ii) La mise en forme du mélange peut être effectuée de manière préférée avant la polymérisation par extrusion, moulage ou pressage. Elle est facile compte tenu de la nature du matériau de départ, à savoir une matrice visqueuse à base de résine, de poudre de silicium et d'inclusions sous forme de poudre et / ou grains de α -SiC dispersé. Ceci permet de préformer le matériau dans des formes relativement complexes. Alternativement, on peut mettre en forme la pièce par usinage après polymérisation de la résine, de préférence avant le traitement thermique (étape (d)).

(iii) La forte affinité chimique et physique entre les différents constituants du composite permet un meilleur mouillage des grains ou inclusions de α -SiC par la matrice à base de β -SiC. Cela est dû à leurs natures chimiques et physiques proches malgré leur différente structure cristallographique, i.e. α -SiC (hexagonal) et β -SiC (cubique). Ces similarités proviennent essentiellement de la spécificité de la liaison chimique Si-C qui régit la plupart des propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la

forte résistance aux agents corrosifs. Elles permettent également la réalisation de liaisons fortes entre les deux phases (matrice de β -SiC et inclusions) évitant les problèmes de rejet ou de décollement lors de l'utilisation sous contrainte. De plus, les inclusions α -SiC présentent un coefficient de dilatation thermique très proche de celui de la matrice en β -SiC, permettant d'éviter la formation de contraintes résiduelles susceptibles d'apparaître au sein du composite lors du traitement thermique ou lors du refroidissement ; cela évite la formation de fissures qui pourraient être dommageables pour la pièce finie notamment lors de son utilisation dans des fours de fusion d'aluminium ou dans des cuves d'électrolyse en sel fondu, et qui peuvent être difficile à détecter sur la pièce finie.

(iv) La demanderesse a constaté que le matériau composite décrit présente une résistance extrêmement élevée aux milieux corrosifs, notamment aux milieux fluorés, aux acides concentrés ou aux milieux alcalins. Cela est probablement dû à l'absence de liants présentant une plus faible résistance auxdits milieux corrosifs. Les pièces fabriquées en ce matériau ou composite permettent donc une meilleure économie d'utilisation. Plus particulièrement, dans un milieu agressif donné, la durée de vie des pièces en matériau composite est plus importante que celle des pièces à base de SiC utilisant des liants qui ne résistent pas bien à ces milieux agressifs. Cela améliore aussi la sécurité d'emploi des pièces en SiC, notamment leur étanchéité, et ouvre d'autres applications impossibles à envisager avec les matériaux à base de SiC dont les liants ne sont pas chimiquement inertes.

(v) En faisant varier la nature chimique et physique des inclusions, le procédé décrit permet également de préparer d'autres types de composite ne contenant pas seulement que du carbure de silicium mais d'autres matériaux tels que l'alumine, la silice ou tous autres composés, pourvus qu'ils puissent être dispersés dans la résine et qu'ils ne soient pas altérés lors de la synthèse. L'ajout de ces inclusions autres que du α -SiC, dans une proportion variable, permet de modifier les propriétés mécaniques et thermiques du composite final, i.e. amélioration du transfert thermique, de la résistance à l'oxydation ou du colmatage de pores. On peut ainsi adapter le matériau aux exigences précises de l'utilisation prévue.

(vi) En faisant varier la proportion des inclusions, et notamment le pourcentage massique de α -SiC, on peut faire varier la résistance thermique et mécanique du matériau, en fonction de l'application visée.

5 La demanderesse a trouvé que ce matériau à base de SiC contenant des inclusions, dont au moins une partie en α -SiC, dans une matrice de β -SiC, peut être utilisé, en particulier sous forme de plaques ou briques réfractaires, comme matériau de revêtement dans diverses applications relevant du génie thermique, du génie chimique et/ou du génie électrométallurgique devant répondre à fortes contraintes mécaniques et
10 thermiques, et / ou en présence de liquides ou gaz corrosifs. Il peut être notamment utilisé dans des éléments constituant des échangeurs thermiques, des brûleurs, des fours, des réacteurs, ou des résistances de chauffage, notamment en milieu oxydant à moyenne ou haute température, ou dans les installations en contact avec des agents chimiques corrosifs. Il peut être utilisé également comme constituant dans certaines
15 pièces utilisées dans les domaines de la technologie aéronautique ou spatiale et de transport terrestre. Il peut également être utilisé comme matériau entrant dans la fabrication des ustensiles utilisés comme support de creuset pour des applications hautes températures telles que la synthèse des barreaux de silicium monocristallin. Le matériau peut être utilisé comme revêtement intérieur de fours, tels que des fours de fusion
20 d'aluminium, et comme garnissage de cuves d'électrolyse en sel fondu, par exemple pour la production d'aluminium par électrolyse à partir d'un mélange d'alumine et de cryolithe. Il peut également être utilisé comme composant d'un bouclier thermique dans un vaisseau spatial.

Une autre utilisation de ces matériaux est celle comme garnissage (revêtement
25 intérieur) de fours d'incinération, tel que des fours d'incinération d'ordures ménagères. Lors de l'incinération, des gaz corrosifs (HF, HCl, Cl₂, NO, NO₂, SO₂, SO₃, etc) peuvent être formés ; ceux-ci peuvent attaquer le revêtement intérieur du four.

La densité du matériau décrit est préférentiellement supérieure à 2,4 g/cm³. Pour les
utilisation indiquées, une densité comprise entre 2,45 et 2,75 g/cm³ convient
30 particulièrement bien.

Exemples

Exemple 1: Réalisation de plaques en β -SiC sans inclusions

On mélange dans un malaxeur 1500 g de poudre de silicium (granulométrie centrée sur 7 μm), 560 g noir de carbone (granulométrie centrée sur 20 nm) et 1000 g de résine phénolique.

La pâte ainsi obtenue est ensuite comprimée entre deux surfaces planes pour obtenir une plaque d'épaisseur de 3 mm. Cette plaque est durcie par chauffage à 200 °C pendant 3 heures. Lors de cette étape, on observe une perte de poids correspondant à environ 10 % du poids initial de mélange. La pièce obtenue est facilement manipulable et présente un aspect de surface lisse.

Ladite pièce est ensuite soumise à un chauffage progressif sous balayage d'argon à pression atmosphérique jusqu'à 1360°C, puis elle est maintenue pendant une heure à cette température. On laisse enfin la pièce refroidir jusqu'à la température ambiante. Lors de cette étape, on observe une perte de poids correspondant à environ 13,5 % de la pièce durcie. L'aspect du matériau est noir car il contient encore environ 7 % de carbone libre. Celui-ci est ensuite éliminé par chauffage sous air à 700°C pendant 3 h. La plaque présente alors une couleur grise caractéristique du β -SiC pur. La densité de cette plaque était de 1,2 g/cm³. Elle ne montrait pas de fissures.

Par un procédé très similaire, on a fabriqué des briques réfractaires en β -SiC avec une plus petite dimension supérieure ou égale à 15 cm, sans fissures.

Exemple 2 : Réalisation de plaques en β -SiC avec inclusions en α -SiC (composite α -SiC / β -SiC)

25

Variante (a) :

4,5 g de poudre de silicium (diamètre moyen des particules : environ 7 μm) sont mélangés avec 5,5 g d'une résine phénolique constituant la source de carbone nécessaire à la carburation pour former du β -SiC destiné à jouer le rôle de liant dans le composite final. On ajoute à ce mélange comme source d'inclusions 7 g de α -SiC sous forme de poudre. Le mélange a été mis en forme par moulage.

30

L'ensemble est polymérisé sous air à 150°C pendant 2 h. La perte de masse au cours de cette polymérisation était de 2 grammes. Le solide ainsi obtenu est soumis à un traitement thermique sous vide dynamique à 1300°C avec une pente de montée en température de 5 °C min⁻¹. Lors de la montée en température, la résine polymérisée se carbonise et conduit, à haute température, à un squelette carboné en contact intime avec les grains de silicium, ce qui facilite la synthèse du SiC. Le composite est maintenu à cette température pendant 2 h afin de transformer le mélange de carbone provenant de la résine carbonisée et le silicium en β -SiC. Le composite obtenu est refroidi ensuite avec l'inertie thermique naturelle du four jusqu'à la température ambiante. La perte de masse au cours de cette étape de traitement thermique était de 1 gramme.

Le produit ainsi obtenu est composé d'un mélange de 50% de α -SiC et 50% de β -SiC dans lequel les agrégats de α -SiC sont dispersés de manière homogène dans une matrice à base de β -SiC. Il présente des propriétés physico-chimiques proches ou similaires de celles des composites à base d'agrégats de α -SiC dispersés dans une matrice d'alumine et de Si₃N₄. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage du composite après polymérisation et après carburation sont présentées sur la Figure 1. L'image à basse résolution (fig. 1A) montre clairement une dispersion homogène des grains de α -SiC à travers la matrice constituée de β -SiC généré par la réaction à 1300°C entre le carbone de la résine et le silicium.

On observe également la présence d'une porosité résiduelle dans le composite final. Cette porosité résiduelle a probablement pour origine des contractions ayant lieu au cœur de la résine lors de l'étape de polymérisation. Cette porosité résiduelle peut être éliminée en ajustant la pente de chauffe lors de l'étape de polymérisation ou en utilisant une résine différente. Le mouillage entre les deux phases peut être mieux visualisé par l'image de microscopie à plus fort agrandissement présentée sur la Figure 1B. Ce mouillage est expliqué par les propriétés physico-chimiques très proches des deux matériaux qui inhibent les problèmes de rejets lors du traitement thermique comme c'était le cas avec d'autres liants n'ayant pas le même coefficient de dilatation thermique que le carbure de silicium à protéger.

Cette manière de préparer les composites permet de faire varier dans une large gamme le pourcentage massique d' α -SiC de départ, afin d'adapter les propriétés du composite, telles que sa résistance mécanique et sa porosité, aux applications visées.

Variante (b) :

Dans une autre variante, on réalise un mélange de 4,5 g de poudre de silicium, 5,5 g de résine phénolique et 73 g de grains de α -SiC. Le Mélange est mis en forme par pressage de manière à ce que la résine et la poudre de silicium viennent combler l'essentiel du volume libre entre les grains de α -SiC.

On procède ensuite de manière identique à l'exemple 2(a).

Le produit obtenu est alors constitué d'un mélange de 91% de α -SiC liés par 9% de β -SiC et présente une densité de 2,5 g/cm³ avec une porosité ouverte inférieure à 20%.

10 Exemple 3 : Utilisation des plaques en composite β -SiC / α -SiC en milieu corrosif

Cet exemple permet de mieux apprécier la résistance extrême du matériau composite à base de β -SiC avec inclusions (voir exemple 2) par rapport à un composite à base de α -SiC avec liants à base d'oxydes et / ou nitrures. On a utilisé à cette fin comme milieu corrosif une solution de HF à 40 % volumiques. Il est connu que les vapeurs ou liquides contenant de l'acide fluorhydrique sont extrêmement corrosifs pour les liants à base d'oxydes céramiques, causant de sévères problèmes de destruction de la matrice. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.

Le composite α -SiC / liants à base d'oxydes et / ou nitrures (Figure 2A) est complètement détruit après le traitement dans la solution d'HF entraînant la destruction complète de la matrice et seule de la poudre de α -SiC de départ est récupérée (Figure 2B). Le composite α -SiC / β -SiC préparé selon l'exemple 2 (variante (a)) demeure stable, et aucune modification apparente n'a été détectée après le traitement dans l'HF (Figures 2C et D). Cela illustre l'inertie chimique de la matrice à base de β -SiC vis-à-vis de la solution de HF.

Par des essais analogues, la demanderesse a constaté que le composite à base de β -SiC avec inclusions résiste également à des traitements en milieux basiques tels que la soude concentrée à chaud. Le composite à base de α -SiC / liants à base d'oxydes et / ou nitrures est détruit après un traitement similaire, car la soude concentrée dissout les liants.

On a répété cet essai avec le matériau issu de la variante (b) de l'exemple 2. La résistance au HF était excellente.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un matériau composite à base de SiC comme revêtement intérieur
5 de four de fusion d'aluminium ou comme revêtement intérieur de cuve
d'électrolyse en sel fondu ou comme revêtement intérieur d'un four
d'incinération, caractérisée en ce que ledit matériau composite a été préparé à
partir d'un mélange dit « mélange précurseur » comprenant au moins un
précurseur du β -SiC et au moins une résine carbonée, et en ce que ledit matériau
10 composite contient des inclusions, dont au moins une partie en α -SiC, dans une
matrice de β -SiC.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la fraction pondérale desdites
15 inclusions est comprise entre 80% et 95% par rapport à la masse totale du
mélange précurseur.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle une partie desdites
inclusions sont de l'alumine, de la silice, du TiN, du Si_3N_4 ou un mélange de ces
composés.
20
4. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle au
moins 50% en poids desdites inclusions, et préférentiellement au moins 70% en
poids desdites inclusion, sont de l' α -SiC.
- 25 5. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit
matériau présente une densité d'au moins $2,4 \text{ g/cm}^3$, et préférentiellement une
densité comprise entre $2,45$ et $2,75 \text{ g/cm}^3$.
6. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit
30 matériau est utilisé sous forme de brique ou plaques.

7. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 6 comme garnissage de cuve d'électrolyse pour la production d'aluminium à partir d'un mélange d'alumine et de cryolithe.

1/2

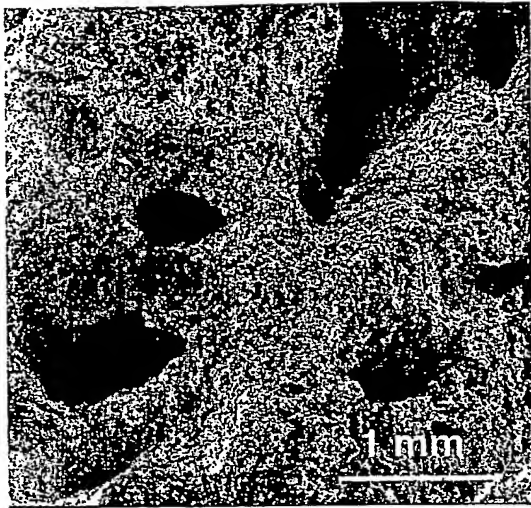


Figure 1 (a)

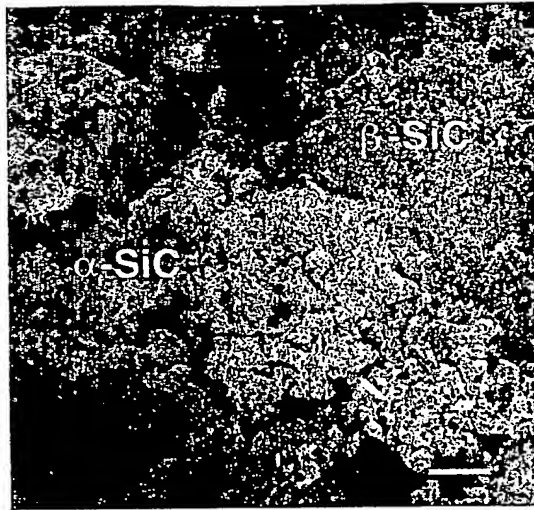


Figure 1 (b)

2/2

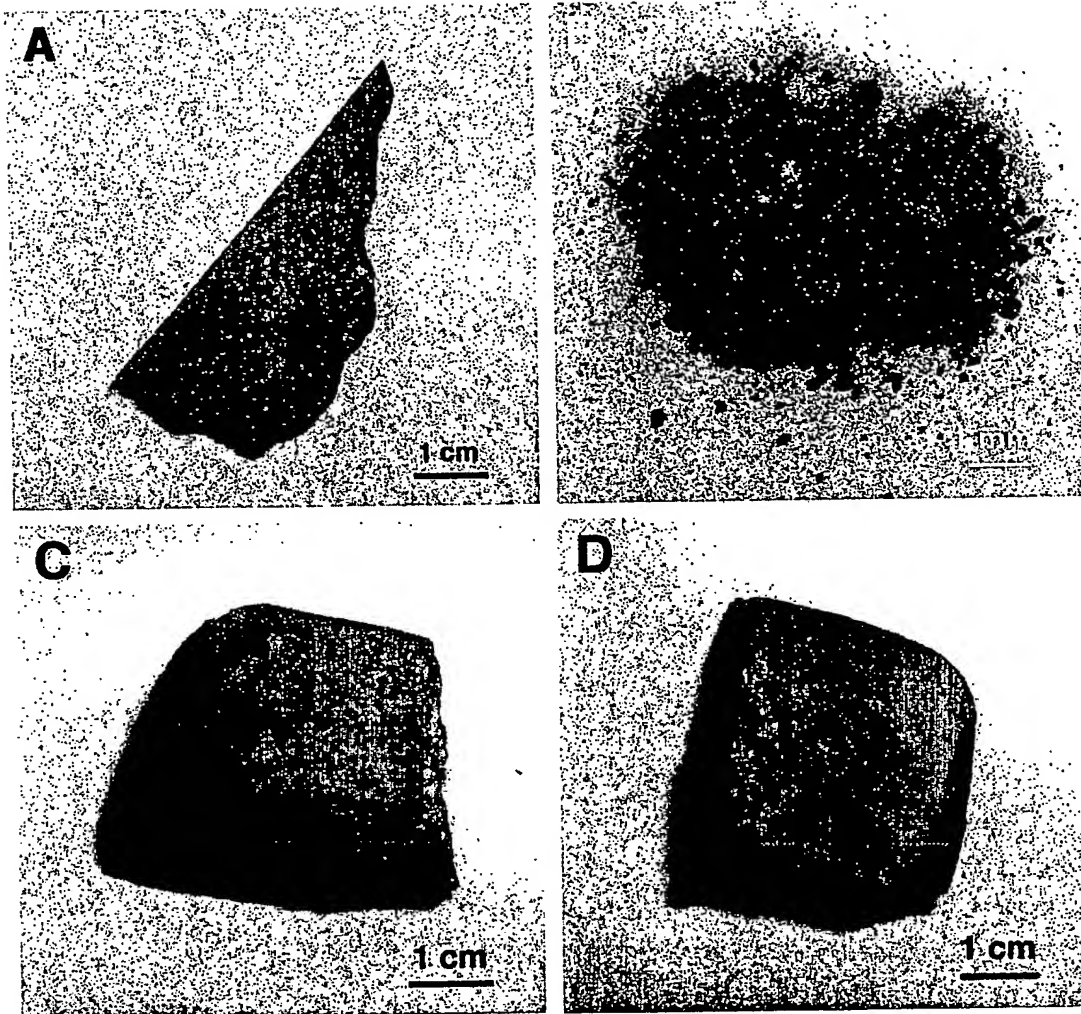


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/573

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 5 560 809 A (CORTELLINI EDMUND A) 1 October 1996 (1996-10-01) claim 1 | 1-7 |
| A | US 5 474 587 A (DIAS FRANCISCO J ET AL) 12 December 1995 (1995-12-12) examples | 1 |
| A | US 2002/011683 A1 (GADKAREE KISHOR P ET AL) 31 January 2002 (2002-01-31) claim 12; figure 1; examples | 1 |
| A | EP 0 356 800 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 7 March 1990 (1990-03-07) examples | 1 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 2004

Date of mailing of the international search report

22/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR2004/000929

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 4 455 385 A (PROCHAZKA SVANTE) 19 June 1984 (1984-06-19) column 2, line 25 - line 29; figure 2; examples 3,10 ----- | 1 |
| A | US 4 562 040 A (YAMADA KOICHI ET AL) 31 December 1985 (1985-12-31) examples ----- | 1 |
| A | US 5 196 389 A (DUBOTS DOMINIQUE) 23 March 1993 (1993-03-23) column 3, line 21 - column 4, line 16; example 3 ----- | 1 |
| A | US 4 514 346 A (DIAS FRANCISCO J ET AL) 30 April 1985 (1985-04-30) example 1 ----- | 1 |
| A | US 6 245 424 B1 (LAU SAI-KWING ET AL) 12 June 2001 (2001-06-12) column 2, line 31 - line 48 ----- | 1 |
| A | US 3 205 043 A (TAYLOR KENNETH M) 7 September 1965 (1965-09-07) figure 1; examples ----- | 1 |
| A | DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; HUANG QINGWEI ET AL: "Microstructure of reaction-bonded silicon carbide" XP002264185 Database accession no. E2000455311603 abstract & HSI AN CHIAO TUNG TA HSUEH;HSI-AN CHIAO TUNG TA HSUEH/JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY FEB 2000, vol. 34, no. 2, February 2000 (2000-02), pages 89-91, 99, ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000929

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5560809 | A | 01-10-1996 | AT 178105 T | 15-04-1999 |
| | | | AU 698926 B2 | 12-11-1998 |
| | | | AU 5874096 A | 11-12-1996 |
| | | | BR 9608828 A | 15-06-1999 |
| | | | CA 2219890 A1 | 28-11-1996 |
| | | | CN 1185815 A ,B | 24-06-1998 |
| | | | DE 69601870 D1 | 29-04-1999 |
| | | | DE 69601870 T2 | 26-08-1999 |
| | | | EP 0828866 A1 | 18-03-1998 |
| | | | NO 975404 A | 25-11-1997 |
| | | | NZ 308879 A | 25-11-1998 |
| | | | RU 2133302 C1 | 20-07-1999 |
| | | | WO 9637637 A1 | 28-11-1996 |
| | | | US 5876584 A | 02-03-1999 |
| US 5474587 | A | 12-12-1995 | DE 4130630 A1 | 18-03-1993 |
| | | | AT 144759 T | 15-11-1996 |
| | | | CA 2119025 A1 | 01-04-1993 |
| | | | WO 9306059 A1 | 01-04-1993 |
| | | | DE 59207469 D1 | 05-12-1996 |
| | | | DK 603259 T3 | 24-02-1997 |
| | | | EP 0603259 A1 | 29-06-1994 |
| | | | ES 2096101 T3 | 01-03-1997 |
| | | | FI 941180 A | 11-03-1994 |
| | | | GR 3022383 T3 | 30-04-1997 |
| | | | JP 6510734 T | 01-12-1994 |
| | | | KR 227970 B1 | 01-11-1999 |
| | | | PT 100866 A ,B | 31-01-1994 |
| US 2002011683 | A1 | 31-01-2002 | AU 6491001 A | 02-01-2002 |
| | | | EP 1296889 A1 | 02-04-2003 |
| | | | JP 2004501050 T | 15-01-2004 |
| | | | WO 0198207 A1 | 27-12-2001 |
| | | | TW 530034 B | 01-05-2003 |
| EP 0356800 | A | 07-03-1990 | DE 68901429 D1 | 11-06-1992 |
| | | | EP 0356800 A1 | 07-03-1990 |
| | | | JP 2149476 A | 08-06-1990 |
| | | | US 4952533 A | 28-08-1990 |
| US 4455385 | A | 19-06-1984 | CA 1334677 C | 07-03-1995 |
| | | | CH 623018 A5 | 15-05-1981 |
| | | | DE 2627856 A1 | 20-01-1977 |
| | | | FR 2316028 A1 | 28-01-1977 |
| | | | GB 1533675 A | 29-11-1978 |
| | | | IT 1063441 B | 11-02-1985 |
| | | | JP 1512557 C | 09-08-1989 |
| | | | JP 57170876 A | 21-10-1982 |
| | | | JP 63063513 B | 07-12-1988 |
| | | | JP 1512558 C | 09-08-1989 |
| | | | JP 57170877 A | 21-10-1982 |
| | | | JP 63063514 B | 07-12-1988 |
| | | | JP 1167004 C | 08-09-1983 |
| | | | JP 52006716 A | 19-01-1977 |
| | | | JP 57040109 B | 25-08-1982 |
| | | | NL 7607252 A ,B, | 03-01-1977 |
| | | | NO 762247 A ,B, | 03-01-1977 |
| | | | US 4041117 A | 09-08-1977 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000929

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4562040 | A | 31-12-1985 | JP 1625360 C | 18-11-1991 |
| | | | JP 2051863 B | 08-11-1990 |
| | | | JP 60221365 A | 06-11-1985 |
| | | | AU 570788 B2 | 24-03-1988 |
| | | | AU 4122085 A | 17-10-1985 |
| | | | CA 1237876 A1 | 14-06-1988 |
| | | | DE 3571802 D1 | 31-08-1989 |
| | | | EP 0159186 A2 | 23-10-1985 |
| US 5196389 | A | 23-03-1993 | FR 2675713 A1 | 30-10-1992 |
| | | | CA 2067268 A1 | 30-10-1992 |
| | | | DE 69223270 D1 | 08-01-1998 |
| | | | DE 69223270 T2 | 28-05-1998 |
| | | | EP 0511919 A1 | 04-11-1992 |
| | | | ES 2111058 T3 | 01-03-1998 |
| | | | FI 921902 A | 30-10-1992 |
| | | | JP 5138043 A | 01-06-1993 |
| | | | JP 7053240 B | 07-06-1995 |
| | | | KR 9600024 B1 | 03-01-1996 |
| US 4514346 | A | 30-04-1985 | DE 3005587 A1 | 20-08-1981 |
| | | | AT 8774 T | 15-08-1984 |
| | | | CA 1157242 A1 | 22-11-1983 |
| | | | EP 0034328 A1 | 26-08-1981 |
| | | | JP 1376188 C | 22-04-1987 |
| | | | JP 56129665 A | 09-10-1981 |
| | | | JP 61041867 B | 18-09-1986 |
| US 6245424 | B1 | 12-06-2001 | US 5840221 A | 24-11-1998 |
| | | | AU 722864 B2 | 10-08-2000 |
| | | | AU 5688498 A | 29-06-1998 |
| | | | BR 9714372 A | 21-03-2000 |
| | | | CA 2273100 A1 | 11-06-1998 |
| | | | CN 1239468 A | 22-12-1999 |
| | | | DE 69728060 D1 | 15-04-2004 |
| | | | EP 0946460 A1 | 06-10-1999 |
| | | | JP 3483035 B2 | 06-01-2004 |
| | | | JP 2001505522 T | 24-04-2001 |
| | | | RU 2176628 C2 | 10-12-2001 |
| | | | TW 479074 B | 11-03-2002 |
| | | | WO 9824737 A1 | 11-06-1998 |
| | | | ZA 9710215 A | 03-06-1998 |
| US 3205043 | A | 07-09-1965 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000929

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B35/573

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A | US 5 560 809 A (CORTELLINI EDMUND A) 1 octobre 1996 (1996-10-01) revendication 1 | 1-7 |
| A | US 5 474 587 A (DIAS FRANCISCO J ET AL) 12 décembre 1995 (1995-12-12) exemples | 1 |
| A | US 2002/011683 A1 (GADKAREE KISHOR P ET AL) 31 janvier 2002 (2002-01-31) revendication 12; figure 1; exemples | 1 |
| A | EP 0 356 800 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 7 mars 1990 (1990-03-07) exemples | 1 |
| | ----- -/-- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Munro, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/000929

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | US 4 455 385 A (PROCHAZKA SVANTE) 19 juin 1984 (1984-06-19) colonne 2, ligne 25 - ligne 29; figure 2; exemples 3,10 | 1 |
| A | US 4 562 040 A (YAMADA KOICHI ET AL) 31 décembre 1985 (1985-12-31) exemples | 1 |
| A | US 5 196 389 A (DUBOTS DOMINIQUE) 23 mars 1993 (1993-03-23) colonne 3, ligne 21 - colonne 4, ligne 16; exemple 3 | 1 |
| A | US 4 514 346 A (DIAS FRANCISCO J ET AL) 30 avril 1985 (1985-04-30) exemple 1 | 1 |
| A | US 6 245 424 B1 (LAU SAI-KWING ET AL) 12 juin 2001 (2001-06-12) colonne 2, ligne 31 - ligne 48 | 1 |
| A | US 3 205 043 A (TAYLOR KENNETH M) 7 septembre 1965 (1965-09-07) figure 1; exemples | 1 |
| A | DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; HUANG QINGWEI ET AL: "Microstructure of reaction-bonded silicon carbide" XP002264185 Database accession no. E2000455311603 abrégé & HSI AN CHIAO TUNG TA HSUEH;HSI-AN CHIAO TUNG TA HSUEH/JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY FEB 2000, vol. 34, no. 2, février 2000 (2000-02), pages 89-91, 99, | 1 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000929

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 5560809 | A | 01-10-1996 | AT 178105 T | 15-04-1999 |
| | | | AU 698926 B2 | 12-11-1998 |
| | | | AU 5874096 A | 11-12-1996 |
| | | | BR 9608828 A | 15-06-1999 |
| | | | CA 2219890 A1 | 28-11-1996 |
| | | | CN 1185815 A , B | 24-06-1998 |
| | | | DE 69601870 D1 | 29-04-1999 |
| | | | DE 69601870 T2 | 26-08-1999 |
| | | | EP 0828866 A1 | 18-03-1998 |
| | | | NO 975404 A | 25-11-1997 |
| | | | NZ 308879 A | 25-11-1998 |
| | | | RU 2133302 C1 | 20-07-1999 |
| | | | WO 9637637 A1 | 28-11-1996 |
| | | | US 5876584 A | 02-03-1999 |
| US 5474587 | A | 12-12-1995 | DE 4130630 A1 | 18-03-1993 |
| | | | AT 144759 T | 15-11-1996 |
| | | | CA 2119025 A1 | 01-04-1993 |
| | | | WO 9306059 A1 | 01-04-1993 |
| | | | DE 59207469 D1 | 05-12-1996 |
| | | | DK 603259 T3 | 24-02-1997 |
| | | | EP 0603259 A1 | 29-06-1994 |
| | | | ES 2096101 T3 | 01-03-1997 |
| | | | FI 941180 A | 11-03-1994 |
| | | | GR 3022383 T3 | 30-04-1997 |
| | | | JP 6510734 T | 01-12-1994 |
| | | | KR 227970 B1 | 01-11-1999 |
| | | | PT 100866 A , B | 31-01-1994 |
| US 2002011683 | A1 | 31-01-2002 | AU 6491001 A | 02-01-2002 |
| | | | EP 1296889 A1 | 02-04-2003 |
| | | | JP 2004501050 T | 15-01-2004 |
| | | | WO 0198207 A1 | 27-12-2001 |
| | | | TW 530034 B | 01-05-2003 |
| EP 0356800 | A | 07-03-1990 | DE 68901429 D1 | 11-06-1992 |
| | | | EP 0356800 A1 | 07-03-1990 |
| | | | JP 2149476 A | 08-06-1990 |
| | | | US 4952533 A | 28-08-1990 |
| US 4455385 | A | 19-06-1984 | CA 1334677 C | 07-03-1995 |
| | | | CH 623018 A5 | 15-05-1981 |
| | | | DE 2627856 A1 | 20-01-1977 |
| | | | FR 2316028 A1 | 28-01-1977 |
| | | | GB 1533675 A | 29-11-1978 |
| | | | IT 1063441 B | 11-02-1985 |
| | | | JP 1512557 C | 09-08-1989 |
| | | | JP 57170876 A | 21-10-1982 |
| | | | JP 63063513 B | 07-12-1988 |
| | | | JP 1512558 C | 09-08-1989 |
| | | | JP 57170877 A | 21-10-1982 |
| | | | JP 63063514 B | 07-12-1988 |
| | | | JP 1167004 C | 08-09-1983 |
| | | | JP 52006716 A | 19-01-1977 |
| | | | JP 57040109 B | 25-08-1982 |
| | | | NL 7607252 A , B, | 03-01-1977 |
| | | | NO 762247 A , B, | 03-01-1977 |
| | | | US 4041117 A | 09-08-1977 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à x membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000929

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 4562040 | A | 31-12-1985 | JP 1625360 C | 18-11-1991 |
| | | | JP 2051863 B | 08-11-1990 |
| | | | JP 60221365 A | 06-11-1985 |
| | | | AU 570788 B2 | 24-03-1988 |
| | | | AU 4122085 A | 17-10-1985 |
| | | | CA 1237876 A1 | 14-06-1988 |
| | | | DE 3571802 D1 | 31-08-1989 |
| | | | EP 0159186 A2 | 23-10-1985 |
| US 5196389 | A | 23-03-1993 | FR 2675713 A1 | 30-10-1992 |
| | | | CA 2067268 A1 | 30-10-1992 |
| | | | DE 69223270 D1 | 08-01-1998 |
| | | | DE 69223270 T2 | 28-05-1998 |
| | | | EP 0511919 A1 | 04-11-1992 |
| | | | ES 2111058 T3 | 01-03-1998 |
| | | | FI 921902 A | 30-10-1992 |
| | | | JP 5138043 A | 01-06-1993 |
| | | | JP 7053240 B | 07-06-1995 |
| | | | KR 9600024 B1 | 03-01-1996 |
| US 4514346 | A | 30-04-1985 | DE 3005587 A1 | 20-08-1981 |
| | | | AT 8774 T | 15-08-1984 |
| | | | CA 1157242 A1 | 22-11-1983 |
| | | | EP 0034328 A1 | 26-08-1981 |
| | | | JP 1376188 C | 22-04-1987 |
| | | | JP 56129665 A | 09-10-1981 |
| | | | JP 61041867 B | 18-09-1986 |
| US 6245424 | B1 | 12-06-2001 | US 5840221 A | 24-11-1998 |
| | | | AU 722864 B2 | 10-08-2000 |
| | | | AU 5688498 A | 29-06-1998 |
| | | | BR 9714372 A | 21-03-2000 |
| | | | CA 2273100 A1 | 11-06-1998 |
| | | | CN 1239468 A | 22-12-1999 |
| | | | DE 69728060 D1 | 15-04-2004 |
| | | | EP 0946460 A1 | 06-10-1999 |
| | | | JP 3483035 B2 | 06-01-2004 |
| | | | JP 2001505522 T | 24-04-2001 |
| | | | RU 2176628 C2 | 10-12-2001 |
| | | | TW 479074 B | 11-03-2002 |
| | | | WO 9824737 A1 | 11-06-1998 |
| | | | ZA 9710215 A | 03-06-1998 |
| US 3205043 | A | 07-09-1965 | AUCUN | |